

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-167358

(43)Date of publication of application : 19.07.1991

---

(51)Int.Cl.

D04H 1/72  
D01D 5/08  
D01D 5/11  
G02F 1/1333  
G09F 9/35

---

(21)Application number : 01-302035

(71)Applicant : I C I JAPAN KK

(22)Date of filing : 22.11.1989

(72)Inventor : KANEKO AKINARI

HITOMI CHIYOTSUGU

HOSHIKAWA JUN

---

### (54) FIBROUS INTEGRATED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject integrated material giving liquid crystal display elements having improved contrasts and light permeability and useful for preparing windows or doors having variable transparency by mixing and depositing a plural kinds of fine fibrous materials comprising one or more organic polymers.

CONSTITUTION: Two or more kinds of fine fibrous materials of one or more organic polymers (preferably fine fibrous materials each having a diameter of  $\geq 0.5\mu\text{m}$  and fine fibrous materials each having a diameter of  $\leq 0.5\mu\text{m}$ , those comprising organic polymers having two or more kinds of different chemical structures) are mixed with each other and deposited to provide the objective integrated material.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-167358

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月19日

D 04 H 1/72  
 D 01 D 5/08  
           5/11  
 G 02 F 1/1333  
 G 09 F 9/35

C 7438-4L  
 D 7438-4L  
           7438-4L  
           8806-2H  
           8621-5C

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全18頁)

⑮ 発明の名称 繊維状集合体

⑯ 特 願 平1-302035

⑰ 出 願 平1(1989)11月22日

⑱ 発 明 者 金 子 明 成 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン  
 株式会社技術研究所内  
 ⑱ 発 明 者 人 見 千 代 次 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン  
 株式会社技術研究所内  
 ⑱ 発 明 者 星 川 潤 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン  
 株式会社技術研究所内  
 ⑲ 出 願 人 アイ・シー・アイ・ジ 東京都千代田区丸の内1丁目1番1号 パレスビル  
 ヤパン株式会社  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 八 木 田 茂 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

繊維状集合体

## 2. 特許請求の範囲

- 1) 有機重合体物質よりなる2種類以上の微細繊維状物質が混合かつ堆積されていることを特徴とする繊維状集合体。
- 2) 0.5 $\mu$ m以上の外径を持つ微細繊維状物質と0.5 $\mu$ m以下の外径を持つ微細繊維状物質からなることを特徴とする特許請求範囲1項記載の繊維状集合体。
- 3) 二種類以上の化学構造が異なる有機重合体物質の微細繊維状物質からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の繊維状集合体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明による繊維状集合体は下記の分野への適用が可能である。

液晶表示装置

光シャッターと同じように、電場もしくは磁場を印加することで、装置の光透過性が変化するよう液晶材料を選択的に制御できるようになっている装置であり、たとえば、偏光板を必要としない、透明導電膜付基板に挟持された液晶物質を含浸させた繊維状集合体により構成される光散乱型液晶素子である。

(従来技術)

本発明による繊維状集合体は主として、紡糸液を電界内に導入することにより紡糸液から電極に向けて繊維を曳糸させ、かくして形成した電極上でシートの形で捕集する静電紡糸法を用いて達成される。

液体、例えば繊維形成物質を含有する溶液の静電紡糸法は公知であり、多くの特許明細書ならびに一文献に記載されている。

静電紡糸法は、有端電極を用いて液体を電場内に導入し、それにより液体に電極に向かって吸引させる性質をもつ繊維を形成させる工程を包含する。液体から引き出される間に繊維を普通硬化する、

硬化は例えば単なる冷却（例えば液体が室温で通常固体である場合）、化学的硬化（例えば硬化用蒸気での処理により）または溶媒の蒸発（例えば脱水により）で行なわれる。製品の繊維は適宜に配置した受容体上に捕集し、次いでそれから剥離することができる。

静電紡糸法によって得られる繊維は細く、直径が0.1〜25ミクロンのオーダーである。

繊維に適切な厚さの繊維状集合体の形で捕集される場合に、そのようにして得られる繊維状集合体の固有の気孔性の故に、繊維は、繊維の組成、繊維の沈着密度、繊維の直径、繊維の固有強度ならびに繊維状集合体の厚さおよび形状に応じて広汎多種の用途をもつ不織材料を与える。そのような繊維状集合体を他の物質で後処理して諸性質を改変すること（例えば強度または耐水性の向上）も可能である。

それぞれが最終製品に所望の特性を与える複数の成分を含む液体を紡糸するか、または同時に沈積して緊密に混合した異なる物質の繊維状集合体

をもつ繊維状集合体を形成する異なる組成の繊維を別々の液体源から紡糸するかのいずれかにより、繊維の組成を調節して、種々の性質をもつ繊維を得ることができる。別法は（例えば受容体表面上に沈積する繊維を時間の経過につれて変えることにより）沈積した種々の繊維の複数の層（または同じ物質の繊維であるが異なる特性、例えば直径、をもつ繊維の複数層）をもつ繊維状集合体を作ることである。例えばそのような変化を生じさせる一方法は、繊維を静電紡糸する複数組の紡糸口金に対して連続して移動受容体を通させ、受容体を紡糸口金に対して適当な位置に達したときに繊維を連続して沈積させることである。

本明細書において、「繊維状集合体」なる用語は、静電紡糸繊維の沈積物を意味するものとする。

さらに図をもつて該静電紡糸法を詳しく説明する。

紡糸液を静電電界中へ導入するには任意の便宜な方法を用いることができ、例えば我々は紡糸液をノズルに供給することによって紡糸液を電界中

の適切な位置に与え、そのノズルから紡糸液を電界によって曳糸して繊維化を生じさせた。この目的のためには適宜な装置を用いることができ、例えば我々は紡糸液を注射器筒から接地注射針の先端へ供給し、その先端を静電気荷電表面から適切な距離に配置しておいた。する針先端を去るときに針の先端と荷電表面との間に繊維が形成した。

紡糸液の微細滴を、当業者には自明の他の方法で電界内に導入することもでき、その際の唯一の要件はそれらの液滴を、電界内において繊維化が起こりうるような距離に静電気荷電表面から離して保持しうることである。例えば紡糸液筒を金属線のような連続担体上に乗せて電解中へ搬入することができる。

紡糸液をノズルから電界中に供給する場合、数個のノズルを用いて繊維生産速度を向上することもできる。紡糸液を電界内に運ぶ別の方法も用いられ、例えば有孔板（孔にはマニホールドから紡糸液を供給する）が用いられる。

説明の目的のために以下に示す一具体例におい

ては、繊維が引き寄せられる表面はドラムの表面のような連続表面であり、その連続表面上にベルトを通過させて、形成されてベルトに付着した繊維がそのベルトによって運ばれて荷電領域から引き出されるようになっている。そのような構成は添付図に示されている。第2図で1はアースした注射器で、繊維の生産速度と関連した速度で紡糸液を貯槽から供給される。ベルト2は駆動ローラ3および遊びローラ4で駆動される金線でこれに発生器5（図面ではヴァンデグラフ装置である）が静電荷を与える。ベルト2からの繊維状集合体6の除去は任意手段例えば吸引またはエアージェットにより、あるいはベルト2から繊維状集合体の剥離を行うのに充分な荷電を有する平行な第2ベルトにより行うこともできる。図面では、繊維状集合体はベルトに対して回転するローラ7により取上げるのを示している。

ノズルの荷電表面からの最適距離は、極めて簡単な試験により決定できる。例えば、20kVオーダーの電位を有する荷電表面を用いるときは、10〜

25mmの距離が適当なことが判明したが、帯電量、ノズル寸法、紡糸液流量、荷電表面積等が変化する、最適距離も変るが、簡単な試験に便宜に決定できる。

用い得る繊維収集の別の方法は、実質上上記のような大型の回転円筒状帯電収集表面を用いることがあるが、ベルト上を持ち去る代りに繊維は非導電性ピックアップ手段により表面の他の点から収集される。別の具体例では、静電気帯電表面は、ノズルに対し同軸的にかつ適切な軸方向距離で設けたチューブの内外表面とすることができ、あるいは繊維の沈積およびチューブ体の形成は、管状または中実円筒状成形上で行うことができ、所望により引き続き適宜な手段でその成形具から繊維状集合体を取り外す。用いる静電気電位は、一般に5kV~1000kV、好ましくは10~100kV、より好ましくは10~50kVの範囲である。所望の電位を作る任意の適当な方法が用いられる。したがって、第1図では普通のヴァンデグラフ装置の使用を示したが、他の市販のより便利な装置が公知であり

これらも適当である。

勿論、静電荷を荷電表面から逃がさないのが望ましく、荷電表面が付帯設備、例えば繊維捕集用ベルトと接触している場合、そのベルトは非導電性材料製でなければならない(しかし勿論、そのベルトは荷電表面を紡糸液から絶縁してはならない)。ベルトとしてメッシュ寸法3mmの罫い“テリレン”(登録商標)製ネットを用いるのが便利なのが判明した。装置の支持体、ベヤリング等はすべて適当に絶縁すべきことは明らかである。

該静電紡糸法を用いて繊維状集合体を得ることは、過去に特公昭53-28548号、同59-12781号、同60-43981号、同62-5170号、同62-11861号、同63-543号、特開昭63-89165号、同55-76156号、同56-501325号などが知られているが、このうち少なくとも0.5 $\mu$ m以下の繊維を得られているものは特公昭53-28548号だけである。これにおいては一種類の紡糸液による一種類の繊維を繊維フィルターに適用している。

又、静電紡糸法によって一種類の紡糸液によっ

て得られた0.5 $\mu$ m以下の一種類の繊維だけを前記した通り光散乱型液晶の壁材としようとするものである。

〔本発明が解決しようとしている問題点〕

上記の従来技術は、かかる液晶素子の光散乱による遮へい効果と光透過による透明性とを利用して、種々の表示装置や透明性の変化する窓、扉、隔壁等を得ようとするものであるが、透明性の変化する窓、扉で重要となるON時の光透過度を高く保ちつつ、かつ表示コントラストを上げ、駆動電圧を下げることは困難であった。ON時の光透過度を高く保つと、表示コントラストが下がり、駆動電圧が上がり、逆に表示コントラストを上げ駆動電圧を下げるように素子を設計すると、ON時の光透過度が下がっていた。実際この種の窓、扉ではコントラスト50:1、ON時の光透過率80%は必要である。

本発明が提供するところの0.5 $\mu$ m以上の太い繊維と0.5 $\mu$ m以下の細い繊維もしくは2種類の化学構造の異なる有機重合体物質よりなる繊維が混合、

かつ、堆積されている繊維状集合体を液晶素子に適用することで、ON時の光透過度が高く、かつ表示コントラストが高く、駆動電圧が低いすぐれた液晶素子及び装置を得ようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の第1項として

1) 有機重合体物質よりなる2種類以上の微細繊維状物質が混合かつ堆積されていることを特徴とする繊維状集合体。

第2項として

2) 0.5 $\mu$ m以上の外径を持つ微細繊維状物質と0.5 $\mu$ m以下の外径を持つ微細繊維状物質からなることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の繊維状集合体。

第3項として

3) 二種類以上の化学構造が異なる有機重合体物質の微細繊維状物質からなることを特徴とする特許請求範囲第1項又は第2項記載の繊維状集合体を供給するものであり、本発明の該繊維状集合体は主として静電紡糸法によって得られる。

第3図を用いて本発明の繊維状集合体を製造する方法を説明する。

第3図において、2つ以上の平行に配列されたスプレー・ヘッドつまり、ノズル2と2'が高電圧端子26に接続されたスリット50を有する電極板38及びローラー8で運ばれるコンベヤー4のベルト6に向けられており、ガラス基板、PES、PET等がコンベヤーに運ばれ、2つ以上のノズルの下を通りすぎる。

ノズルの詳細な断面図は第4図に示される。

ノズルは一般には、円柱状、先端部は円すいとなっている。紡糸液は1つ以上の通路10からノズル噴出口へつながって12を通り、噴出口16へ運ばれる。噴出口16へ行くみぞ14の噴出口に近いところに導電性の材料18が一部取り付けられている。この18は、高電圧線20、さらに高電圧端子22、高電圧発生器24に接続されている。ノズルは2つ以上あるため高電圧発生器は2つあってもよい。高電圧発生器のアース部はコンベヤーの裏側にある基準面28に接続されている。

リ歯状のマルチノズル16を用いるとよい。一種の紡糸液はこのノズル16の一つ置きの噴出口からスプレーされ、もう一つの紡糸液はその間の噴出口からスプレーされる。

又別の方法としては、第5図、第6図のノズルも可能である。

第5図では平行な2つのみぞ14a、14bがスプレー端16と離れた所に位置し、18a、18bがそれぞれの高電圧端部となっている。2つの紡糸液はみぞ14a、14bを出て、斜面58a、58bをつたわり、スプレー端16にて初めて両液が接触し、スプレーされる。第5図の方は導電性の材料18の高電圧端がスプレー端16bに存在する。

この例を拡張してみぞ14をたくさん設ければ2以上の紡糸液を同時にスプレーすることは可能である。

本発明で用いる0.5 $\mu$ m以上の径の繊維を得る紡糸液を得る方法は本発明者等によりすでに得られており、まず、装置の電氣的条件にあまり依存しない。したがって第3図において高電圧発生器24

高電圧発生器24により導電性の材料18の部分が高電圧を持ち基準面28がアースされていることから、急峻な電圧分配が噴出口16付近に発生する。マイナス電荷は非常に強い電磁氣的力で基準面28に引っぱられ、それに伴い紡糸液が噴出口16から引っぱり出され、スプレーされる。このスプレー現象は非常に複雑で解釈は困難を極めるが、電界中での溶液の挙動は、その粘度、誘電率、表面張力、蒸発速度、導電率によって決められていると考えられている。ノズルの一つには0.5 $\mu$ m以上の径の繊維をつくりだす紡糸液を、もう一つのノズルには0.5 $\mu$ m以下の径の繊維をつくりだす紡糸液を2つの紡糸液供給口10、10'より与える。両ノズル間の距離は電圧条件、ノズルの高さに依存するが、ノズル高さが20cmの時は0.4cm～5cmが望ましい。又、第2図中ではノズルはフィルム送り方向に配列されているが、これをフィルム中手方向に配列してもよい。

2種の繊維状物質をさらに均一に混合し、なおかつ大量生産するためには第1図のようなノコギ

が2つあってもよいと記述したが、異なる電圧をそれぞれに持たせる必要はない。

繊維状物質の径に大きく影響する因子は紡糸液の粘度、蒸発速度、表面張力であり、後二者は主に用いている溶媒に依存する。一般に粘度が高い、又は蒸発速度が大きい又は、表面張力が大きいと細い繊維が形成されやすい。この因子の中で扱いやすいのが粘度であり、本発明では主に粘度を変化させて繊維径の異なるものを得ている。

たとえば、ヘキマト社ポリビニール・ブチラー B60T(平均分子量50000～56000)をイソプロピルアルコールに溶解し、6%と10%紡糸液を作成する。6%は粘度64cpで10%は382cpであるが、これを静電紡糸装置第3図でスプレーすると、6%は平均繊維状物質の径0.31 $\mu$ mで10%は平均繊維状物質の径0.65 $\mu$ mである。

以上のように粘度を調整してほぼ所望の繊維径が得られるが、細い0.5 $\mu$ m以下の繊維は得られにくく、以下の溶媒、ポリマーの組み合わせがある。

ポリマー	濃度	溶 媒	繊維状物質 の径
PVB(B60T) ヘキスト社	10% 10%	ノルマルプロピルアルコール &アセトニトリル(1:1)	0.28 $\mu$ m
PVB(BM5) 榎水化学	7%	シクロヘキサノン &アセトニトリル(1:1)	0.38 $\mu$ m
PVA BDH社	3.5%	イソプロピルアルコール &水(1:1)	0.35 $\mu$ m

2. 発明の第3項の記載にある2種類以上の化学構造が異なる有機重合物質(ポリマー)の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、硬化性エポキシ樹脂、ポリウレタン等があげられるが、これら以外にも上記条件に適合する場合には使用できる。

また、ポリマーと相溶性のある樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、若干の染料などの化学物質が混合されていてもよい。

本発明の繊維状集合体は上記説明により、得られるが、本発明を液晶表示素子もしくは装置に

る。

この理由は以下の通りである。

本発明の繊維状集合体は細い繊維と太い繊維が混合しており、流量が同じであるのでその本数は前者が後者よりかなり多い。したがって、太い繊維状物質により細い繊維状物質間距離を大きくするように並べられていることになる。このため主に細い繊維状物質に囲まれた適当な大きさの液晶空間を多数持つことになる。

この液晶空間が小さい時、つまり、すべて細い繊維状物質からなる繊維状集合体を用いると一つの液晶分子に対し、まわりを囲むすべての繊維状物質からアンカリングの力が働き、電圧を印加しても電界方向に液晶分子が向きにくく、大きな電圧が必要となり、又ON時の光透過度が小さくなる。

又、すべて太い繊維状物質だけで構成された繊維状集合体を用いる。液晶空間と言ったものの自体が形成されず、入り組んだ形の大きな一つの液晶空間があるのと同じで、液晶分子がOFF時にすべてアンカリングされず、OFF状態においてもかな

適用する形態を説明する。

第3図の装置において透明導電膜付のPES、PET、ガラス基板などに繊維がスプレーされ、これに液晶を含浸させた後、上からさらに透明導電膜付の基板を載せる。

その基本構成は第1図の通りである。

透明電極45、46が設けられた二つの基板43、44の間に液晶31が含まれた繊維32が挟持されている。駆動電源47が透明電極45、46に接続されている。繊維ポリマー部の屈折率に対し、液晶の常光屈折率がほぼ一致する素材を選択しておく、電圧を印加して、液晶分子長軸が電界方向に揃ったときには、屈折率差がなくなって透明状態を示す。逆に電圧を除去すると、液晶分子は、繊維壁面に沿うようにして配向し、繊維との屈折率差を生じて入射光を散乱する。

ここに本発明の繊維状集合体を用いると、液晶素子として、ON状態では光透過度がかなり高く、又、ON時の光透過率とOFF時の光透過率の比であるコントラストが高く、かつ駆動電圧も低くでき

り透明度が高いものとなり、十分なコントラストが得られない。

しかるに本発明の繊維状集合体を用いると適当な大きさの0.5 $\mu$ m～数 $\mu$ mの液晶空間が得られ、OFF時にはすべての液晶が適度にアンカリングされて、望ましいOFF状態を供給し、一方ON時には電気的な力が容易にアンカリングを勝ってほとんどすべての液晶分子が電界方向に配列する。

さらに本発明の第3項を液晶表示素子もしくは装置に適用する形態を説明する。

第2図において、2個のノズル供給口10、10'に2種類の異なるポリマー溶液を導入し、前記の説明と同様にスプレーする。ただし、ここで2種類のポリマー溶液のうち一つはある溶媒に可溶であり、もう一つの溶液はそれに不溶となっている。

混合繊維状集合体が形成された後、該溶媒で洗うことにより、一つの繊維状物質を除去し、もう片方の繊維だけを残す。洗う前に繊維状集合体にさらに第3溶液に相当する硬化剤を少量スプレーしておくとともに望ましい。

このようにして得られた繊維状集合体を第6図の如くの液晶素子に適用する。この場合も前記の太い繊維状物質と細い繊維状物質を混合した繊維状集合体を用いた液晶表示と同様で除去された繊維状物質に相当して、適当な大きさの液晶空間が得られ、この繊維状集合体を用いた液晶素子では、ON状態では光透過率がかなり高く、又、ON時の光透過率と、OFF時の光透過率の比であるコントラストが高くかつ、駆動電圧も低くできる。

この2種のポリマーの組み合わせとしては、たとえばPVBとPVAが挙げられ、洗浄用溶媒としては水が使用される。PVBは水に不溶であるが、PVAは可溶である。

以上が本発明の繊維状集合体を液晶素子及び装置に適用した場合の説明である。

又、本発明の繊維状集合体は第2図、第3図のような装置を用いず、特公昭53-28548号の無端電極の装置を用い、その無端、噴霧電極を2つ以上並べても達成される。

#### 〔実施例〕

ため、この構成体を加熱炉に入れ、50℃で1週間放置した。架橋処理の結果得られた繊維状集合体／フィルム構成体の繊維状物質直径を走査電子顕微鏡で測定したところ平均0.37 $\mu$ mと平均0.70 $\mu$ mの2種類であった。これに引き続いてMerck社製2LI 1289液晶をこの繊維状集合体に浸透させ、透明導電性膜を持ったもう一枚のポリエステルフィルムを液晶が充填した繊維状集合体を既存のフィルムと挟むように、そのフィルム上にのせた。

この液晶素子を第7図のような光学系を用いて

$$\text{コントラスト} = \frac{\text{ON時の光透過率}}{\text{OFF時の光透過率}}$$

$$\text{ON時の光透過度} = \frac{\text{ON時の光透過量}}{\text{サンプルがない時の光透過量}}$$

の2つの項目を評価した。

第8図の装置は

光源	He Neレーザー	6328Å
	出力	5 mW
	ビーム径	1 mm $\phi$
受光素子	フォトダイオード	

#### (実施例1)

繊維形成ポリマーとしてPVB BN5(積水化学(株)製)を用い、このものをシクロヘキサノンとアセトニトリル1:1の混合溶媒に溶解して、7%、9%溶液とした。0.25グラムのCoronate HL(日本ポリウレタン株式会社から入手)を架橋剤として、50gのそれぞれの該ポリビニール・ブチラール溶液に加え、均一に溶解するまで撹盪した。ついで酸化インディウム(15:5)を基材とする透明導電層をポリエステル・フィルム上にスパッタリング法で500Åの厚さに形成させこのものを切断して、厚さ100 $\mu$ mの7cm×7cmのピースとした。ついで上記のポリビニール・ブチラール液それぞれを、第2図の静電紡糸装置を用いて上述の導電性ポリエステル・フィルム上に2分間スプレーさせた。該ポリマー溶液の流量は両紡糸液とも2cc/hrであり、噴出口電圧は23kV、ノズル高さは20cmであった。かくして、2種類の外径の繊維状物質を混合した繊維状集合体／ポリエステルフィルム構成体を得られた。ついでPVBの架橋処理を完結させる

浜松フオトニクス製 S1226

を用いており、受光素子からの出力はAMPを通した後その光量に比例する。出力電圧を読みとることで透過光量を得る。

液晶素子のON状態は20V又は30Vの50 Hz SIN波で駆動した。各例の結果は、表1のとおりである。本実施例では、表1より明らかなとおり、30Vで駆動して、コントラストが50:1以上とれ、光透過度が80%以上のものが得られた。

#### 比較例1

繊維形成ポリマーとしては実施例1と同じものを同じ溶媒に溶解し、7%溶液を得た。実施例1と同じ装置でノズル一個を用いてスプレーし、平均0.37 $\mu$ mの繊維状物質が得られた。これから実施例1と同様に液晶素子を作製し、まったく同様に評価した。

#### 比較例2

比較例1と同様に実施例1と同じポリマー、同じ溶媒で9%溶液を得た。実施例1と同じ装置でノズル一個を用いてスプレーし、平均0.7 $\mu$ mの繊



維状物質が得られた。これから同様に液晶素子を作製し、同様に評価した。

#### (実施例 2)

ポリマーとしてポリビニールアルコール(PVA、BDH Co. Ltd製、分子量125000)を用い、これをイソプロピルアルコールと水よりなる混合溶媒(比率は1:1)に溶解して3.5%液と7.0%液とを得る。

実施例 1 と同様にして導電性ポリエステル・フィルムを調整した後、第 3 図の静電紡糸装置を用い、該 2 種の PVA 溶液を流量 2.0cc/hr、ノズル電圧 28kV、ノズル高さ 20cm で 2.5 分間スプレーした。

これにより、ポリエステル・フィルム上に 2 種類の外径の繊維が混合した繊維状集合体/ポリエステルフィルム構成体を得られた。実施例 1 と同様に繊維を硬化させた後、上記フィルムの繊維の直径を走査電子顕微鏡で測定したところ平均直径 0.25 $\mu$ m と 0.61 $\mu$ m の 2 種類であった。これに引き続いて、実施例 1 と同じく、ZLI 1289 液晶を用いて液晶素子を作製した。

この実施例でもコントラスト 50:1 以上、光透

過度 80% 以上を達成している。

#### (実施例 3)

繊維形成ポリマーとして PVB BM5(积水化学(社)製)を用い、このものをノルマルプロピルアルコールとアセトニトリル 1:1 の混合溶媒に溶解して、6% 溶液とした。0.25 グラムの Coronate HL(日本ポリウレタン株式会社から入手)を架橋剤として、50g の該ポリビニール・ブチラル溶液に加え均一に溶解するまで振盪した。又、PVA クラレ 224(クラレ製)を水に溶解し、7% 溶液を得た。ついで酸化インジウム(15:5)を基材とする透明導電層をポリエステル・フィルム上にスパッタリング法で 500Å の厚さに形成させ、このものを切断して厚さ 100 $\mu$ m の 7cm $\times$ 7cm ピースとした。ついで上記 PVB 溶液と PVA 溶液を第 3 図の静電紡糸装置を用いて上述の導電性ポリエステル・フィルム上に 2 分間スプレーさせた。両紡糸液とも 2cc/hr の流量で、噴出口電圧 23kV、ノズル高さ 20cm であった。かくして 2 種類の異なるポリマーからなる繊維状集合体/ポリエステルフィルムが

得られた。

つぎに該繊維状集合体を硬化処理するため、UV モノマーをスプレーした。UV モノマーは KTOEI 社のライトエステル NP を用いた。これを第 3 図の紡糸装置の一つのノズルより流量 50 $\mu$ l/hr 噴出口電圧 30kV、ノズル高さ 20cm であった。スプレー時間は約 40 秒間全体に均一にスプレーした。5 分間、サンプルを高圧水銀灯により紫外線照射した。これで繊維状集合体が固定化された。

該繊維状集合体/ポリエステルを水洗して、PVA を除去した後、PVB の架橋処理を完結させるため、加熱炉に入れ、50℃で 1 週間放置した。架橋処理の結果得られた繊維状集合体/フィルム構成体の繊維状物質の直径を走査電子顕微鏡で測定したところ、平均 0.28 $\mu$ m であった。

該 PVA 溶液を単独でスプレーして、その繊維状集合体の繊維状物質径を測定したところ 0.51 $\mu$ m であった。

これに引き続いて、Merck 社製 ZLI1289 液晶をこの繊維状集合体に浸透させ、実施例 1 と同様に液

晶素子を作製し、評価した。

表 1

項 目 例	コントラスト L		ON 時の光透過度 (%)	
	20V	30V	20V	30V
実施例 1	30:1	60:1	74	82
比較例 1	54:1	78:1	69	74
比較例 2	6:1	7:1	71	84
実施例 2	37:1	65:1	73	80
実施例 3	27:1	54:1	77	86

#### (発明の効果)

以上の如く、有機重合体物質よりなる 2 種類以上の微細繊維状物質が混合かつ堆積されていることを特徴とする繊維状集合体とりわけ該繊維状集合体において 0.5 $\mu$ m 以上の外径を持つ微細繊維状物質と 0.5 $\mu$ m 以下の外径を持つ微細繊維状物質からなることを特徴とする繊維状集合体。

もしくは、該繊維状集合体において 2 種類以上の化学構造が異なることを特徴とする繊維状集合体は、液晶素子その中でも ON 時の光透過度を高く

保ちつつ、表示コントラストも高く、透明性の変化する窓、扉への応用利用に有効である。実際実施例ではコントラストで50:1以上光透過度で80%以上を達成している。

又、該繊維状集合体はこのような液晶分野だけでなく、繊維フィルター、多孔性シート製品、導管補綴材として用いるため、フィブリル製品、固定化繊維状担体へも従来になく、新たに有効な役割を見せる。

#### 4. 図面の簡単な説明

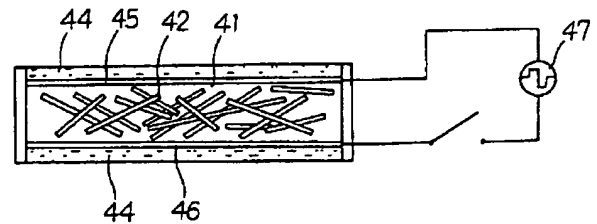
第1図は、本発明の繊維状集合体を用いた液晶装置の概略図、第2図、第3図は、本発明の繊維状集合体を製造するための静電紡糸装置、第4図乃至第6図は、静電紡糸装置のノズル、第7図は、液晶表示素子の光透過率を測定する装置である。

41…液晶、42…繊維状集合体、45、46…電極、

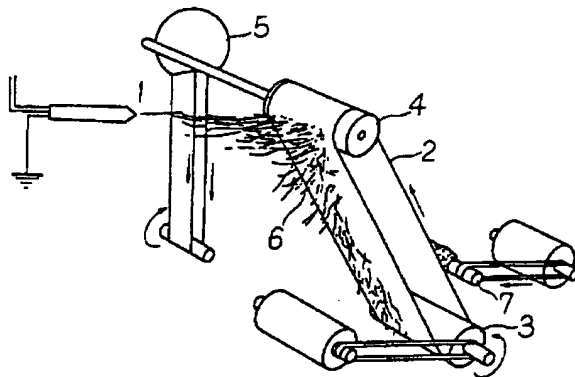
2、2'…ノズル、24…高電圧発生器、

16…スプレー端、18…高電圧端部の導電材料

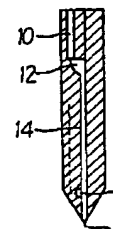
第1図



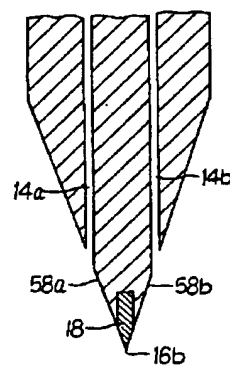
第2図



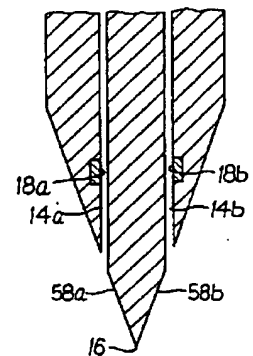
第4図



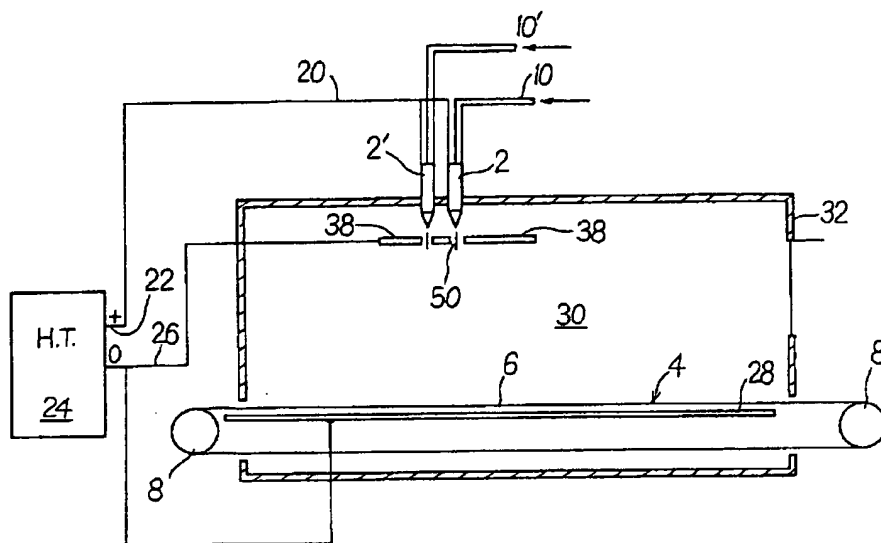
第5図



第6図



第3図



手続補正書 (自発)

平成3年2月21日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示  
平成1年特許願第302035号

2. 発明の名称  
纖維状集合体

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
パレスビル

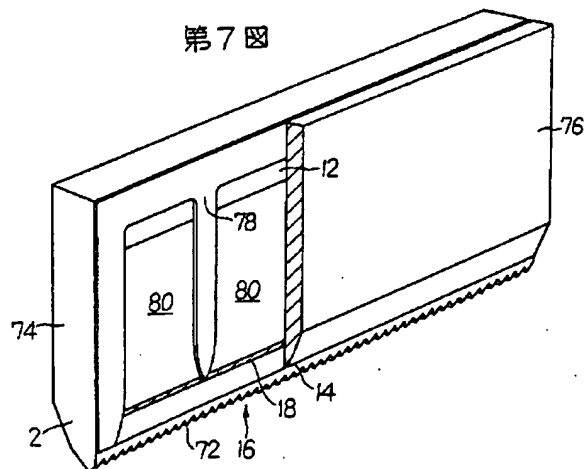
名 称 アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社

4. 代 理 人  
〒105 住 所 東京都港区西新橋1丁目1番15号  
物産ビル別館 電話 (3591)0281

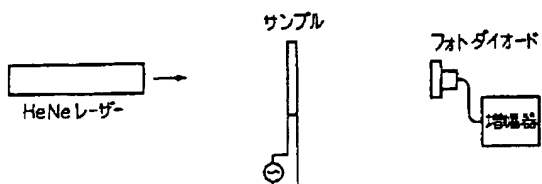
(8845)氏 名 八 木 田 茂



第7図



第8図



## 5. 補正の対象

明細書の全文及び図面。

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書全文を別紙のとおり補正する。
- (2) 図面の第2図を削除し、第3図を第2図、第4図を第3図、第5図を第4図、第6図を第5図、第7図を第6図、第8図を第7図とそれぞれ図番を補正する。
- (3) 第1図、前記図番を補正した第3図及び同じく図番を補正した第6図を添付の図面と補正する。

## 1. 発明の名称

繊維状集合体

## 2. 特許請求の範囲

1. 有機重合体物質よりなる2種類以上の微細繊維状物質が混合されかつ堆積されていることを特徴とする繊維状集合体。
2.  $0.5 \mu\text{m}$ 以上の直径を持つ微細繊維状物質と $0.5 \mu\text{m}$ 以下の直径を持つ微細繊維状物質とからなることを特徴とする請求項1記載の繊維状集合体。
3. 2種類以上の化学構造が異なる有機重合体物質の微細繊維状物質からなることを特徴とする請求項1又は2記載の繊維状集合体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、超微細の繊維状物質よりなる繊維状集合体に關し、更に詳しくは2種類以上の微細繊維状物質が混合されかつ堆積されている繊維状集合体に關する。

## (従来技術)

繊維状物質を造るための紡糸方法としては、原料高分子物質を溶融してノズルより気流中に押し出し、繊維状に冷却して巻き取る溶融紡糸法と高分子物質を溶媒に溶かして溶液としてノズルより気流中に押し出し、溶媒を蒸発させる幹式紡糸法及び上記溶液をノズルより非溶媒中に紡出して脱溶媒し繊維とする湿式紡糸法などがあるが、通常のこれらの方法によつては、有機重合体物質よりなる2種類以上の微細繊維状物質が混合されかつ堆積されている繊維状集合体を得ることは非常に困難である。紡糸液を電界内に導入することにより紡糸液から電極に向けて繊維状物質を引き出し、かくして形成された繊維状物質を電極上に堆積するように捕集する静電紡糸法が知られている。

静電紡糸法を用いて繊維状集合体を得ることは、特公昭53-28548号、同59-12781号、同60-43981号、同62-61703号、同62-11861号、同63-543号、特開昭63-89165号、同55-76156号、同56-501325号の公報などに記載されているが、繊維状集合体は有

機重合体物質よりなる2種類以上の繊維状物質よりなることを記載したものは、いまだ見出だされていない。

又、特開平2-23316号においては、静電紡糸法から得られた繊維状物質を光散乱型液晶表示素子の液晶被浸透性物体層として用いているが、繊維状集合体は有機重合体物質よりなる1種類の繊維状物質からなっている。従つて、2種類以上の繊維状物質を用いて液晶表示素子を得た例はまだ示されていない。

[発明が解決しようとする課題]

特開平2-23316号に記載された液晶表示素子は、光散乱による遮蔽効果と光透過による透明性とを利用して、種々の表示装置や、透明性の变化する窓、扉、隔壁等を得ようとするものであるが、透明性の变化する窓、扉で重要となる電場または磁場を印加した時(以下、ON時と略す)の光透過度を高く保ちつつ、かつ表示コントラストを上げ、駆動電圧を下げることは困難であつた。ON時の光透過度を高く保つと、表示コントラストが下がり、

駆動電圧が上がり、逆に表示コントラストを上げ駆動電圧を下がるように素子を設計すると、ON時の光透過度が下がっていた。実際この種の窓、扉ではコントラスト50:1、ON時の光透過率80%は必要である。

有機重合体物質よりなる1種類の繊維状集合体を用いてある程度高い光学特性をもった液晶表示素子は得られていたが、なお不満足なものであった。

本発明は、窓、扉、隔壁用途等に用いる液晶表示素子用として好適な、前記の条件を充分満足させる高いコントラスト、ON時の高い光透過率を与える繊維状集合体を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、鋭意研究の結果、有機重合体物質よりなる2種類以上の微細繊維状物質が混合されかつ堆積されている繊維状集合体を得ることに成功し、更にかかる繊維状集合体を被浸透性物体層として使用することにより、コントラストと光

透過率を著しく向上せしめた液晶表示素子を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

本発明の好ましい態様を太さの異なる2種類の微細繊維状物質について云えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の直径を持つ微細繊維状物質と $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ微細繊維状物質とからなる繊維状集合体である。本発明の他の好ましい態様を示せば、2種類以上の化学構造が異なる有機重合体物質の微細繊維状物質からなる繊維状集合体であり、また、上記の好ましい態様二つを共に持ち合わせる繊維状集合体である。

次に、本発明の一つの好ましい実施態様を第2図を用いて説明する。

第2図において、二つ以上の平行に配列されたスプレイ・ヘッド、すなわちノズル2と2'が、高電圧端子26に接続されたスリット50を有する電極板38及びローラー8で駆動されるコンベヤー4のベルト6に向けられており、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の高分子物質のフィルムまたはシートやガラスの

シートや板がコンベヤーに運ばれ、二つ以上のノズルの下を通りすぎる。ここで、スリット50、及び電極板38をはずし、うずまき状の補助電極を設けてもよい。補助電極の電圧はノズル電圧より低くアースより高い。

ノズルの詳細な断面図は第3図に示される。

ノズルは一般には、円柱状で、その先端部は円錐となっている。紡糸液は一つ以上の供給路10からノズル噴出口へつながっている接続部12を通り、噴出口16へ運ばれる。噴出口16へ通ずる紡糸液通路14の噴出口16に近いところに導電性の部材18が取り付けられている。この部材18は、高電圧線20、さらに高電圧端子22、高電圧発生器24に接続されている。ノズルは二つ以上あるため高電圧発生器は二つあってもよい。高電圧発生器のアース部はコンベヤーの裏側にある金属板28に接続されている。

高電圧発生器24により導電性の部材18の部分が高電圧を持ち、金属板28がアースされていることから、急峻な電圧勾配が噴出口16付近に発生する。

マイナス電荷は非常に強い電磁氣的力でアースされた金属板28に引っぱられ、それに伴い紡糸が噴出口16から引っ張り出され、スプレーされる。このスプレー現象は非常に複雑で解釈は困難を極めるが、電界中での溶液の挙動は、その粘度、誘電率、表面張力、蒸発速度、導電率によって決められていると考えられている。ノズルの一つには $0.5\mu\text{m}$ 以上の径の繊維状物質をつくりだす紡糸液を、もう一つのノズルには $0.5\mu\text{m}$ 以下の径の繊維状物質をつくりだす紡糸液を二つの紡糸液供給路10、10'より与える。両ノズル間の距離は、電圧条件、ノズルの高さに依存するが、ノズル高さが20cmの時は0.4cm-5cmが望ましい。又、第2図中ではノズルはベルトの送り方向に配列されているが、これをベルトの巾手方向に配列してもよい。

2種類の繊維状物質をさらに均一に混合し、なおかつ大量生産するためには、第6図のようなノコギリ歯状のマルチノズル76を用いるとよい。1種類の紡糸液はこのノズル76の一つの口の噴出

口からスプレーされ、もう1種類の紡糸液はその間の噴出口からスプレーされる。

又、別の方法としては、第4図、第5図のノズルも可能である。

第5図では平行な二つの紡糸液通路14a、14bがスプレーの先端(スプレー端)16と離れた所に位置し、18a、18bがそれぞれの高電圧端部となっている。2種類の紡糸液は紡糸液通路14a、14bを出て、斜面58a、58bをつたわり、スプレー端16にて初めて両液が接触し、スプレーされる。第4図の方は導電性の材料18の高電圧端がスプレー端16bに存在する。

この例を拡張して紡糸液通路14を多数設ければ2種類以上の紡糸液を同時にスプレーすることが可能である。

本発明で用いる  $0.5\mu\text{m}$  以上または以下の直径の繊維状物質を得るための紡糸液は、本発明者等によりすでに種々の組成が確立されており、直径  $0.5\mu\text{m}$  以上または以下の繊維状物質を得るためには装置の電気的條件にあまり依存しない。した

繊維状物質の平均直径が  $0.65\mu\text{m}$  の繊維状集合体を得られた。

以上のように粘度を調整して、ほぼ所望の直径の繊維状物質が得られるが、細い  $0.5\mu\text{m}$  以下の繊維状物質は得られにくく、特に以下のような好ましい溶媒ポリマーとの組み合わせがある。

ポリマー	濃度	溶 媒	繊維状物質の径
PVB(B60T) ヘキスト	10%	ノルマルプロピルアルコール &アセトニトリル(1:1)	$0.28\mu\text{m}$
PVB(BN5) 東光化学	7%	シクロヘキサン &アセトニトリル(1:1)	$0.38\mu\text{m}$
PVA DDH社	3.5%	イソプロピルアルコール &水(1:1)	$0.35\mu\text{m}$

2種類以上の化学構造が異なる有機重合物質(ポ

リマー)の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、硬化性エポキシ樹脂、ポリウレタン等のそれぞれがあげられる。

また、ポリマーと相溶性のある樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、若干の染料などの化学物質が混合されていてもよい。

本発明の該繊維状集合体は上記説明により、得られるが、本発明を液晶表示素子に適用する形態を説明する。

第2図の装置において透明導電膜付のPES、PET等の高分子物質のフィルムまたはシートや、ガラスのシートや板などに繊維状物質がスプレーされ、これに液晶を含浸させた後、上からさらに透明導電膜付の基板を導電膜が液晶に接するように載せる。

その基本構成は第1図の通りである。

第2図の装置において透明導電膜付のPES、PET等の高分子物質のフィルムまたはシートや、ガラスのシートや板などに繊維状物質がスプレーされ、これに液晶を含浸させた後、上からさらに透明導電膜付の基板を導電膜が液晶に接するように載せる。

その基本構成は第1図の通りである。

透明電極45、46が設けられた二つの基板43、44の間に、液晶物質41が浸透された繊維状集合体42(液晶層)が挟持されている。駆動電源47が透明電極45、46に接続されている。繊維状物質の屈折率に対し、液晶の常光屈折率がほぼ一致する素材を選択しておく、電圧を印加して、液晶分子長軸が電界方向に揃ったときには、屈折率差がなくなって透明状態を示す、逆に電圧を除去すると、液晶分子は、繊維表面に沿うようにして配向し、繊維状物質との屈折率差を生じて入射光を散乱する。

ここに本発明の繊維状集合体を用いると、液晶素子として、ON状態では光透過率がかなり高く、又、ON時の光透過率と電場または磁場を印加しない時(以下、OFF時と略す。)の光透過率の比であるコントラストが高く、かつ駆動電圧も低くできる。

この理由は以下の通りである。

本発明の繊維状集合体は細い繊維状物質と太い繊維状物質が混合しており、流量が同じであるのでその本数は前者が後者よりかなり多い。したが

って、太い繊維状物質により細い繊維状物質間距離を大きくするように並べられていることになる。このため主に細い繊維状物質に囲まれた適当な大きさの液晶空間即ち電場または磁場を印加したときに液晶物質が電圧の方向に整列することのできる大きさの空間を多数持つことになる。

この液晶空間が小さい時、つまり、すべて細い繊維状物質からなる繊維状集合体を用いると一つの液晶分子に対し、まわりを囲むすべての繊維状物質の表面からアンカリングの力が働き、電圧を印加しても電解方向に液晶分子が向きにくく、大きな電圧が必要となり、またON時の光透過度が小さくなる。

また、すべて太い繊維状物質だけで構成された繊維状集合体を用いると、入り組んだ形の大きな一つの液晶空間があるのと同じで、液晶分子がOFF時にすべてアンカリングされず、OFF状態においてもかなり透明度が高いものとなり、十分なコントラストが得られない。

しかるに本発明の繊維状集合体を用いると適当

な大きさの  $0.5\mu\text{m}$  ~ 数  $\mu\text{m}$  の液晶空間が得られ、OFF時にはすべての液晶物質が適度にアンカリングされて、望ましいOFF状態を呈し、一方ON時には電気的な力が容易にアンカリングの力に打ち勝ってほとんどすべての液晶分子が電界方向に配列する。

次に、2種類以上の化学構造が異なる繊維状物質が混合されかつ堆積された繊維状集合体について説明する。

2種類の異なる直径の繊維状物質を得る場合には、粘度の異なるポリマー溶液を使用した、2種類以上の異なる繊維状物質を得るためには2種類以上の化学構造が異なるポリマーの溶液を用いる。

所望の直径の繊維状物質を得るために該溶液の粘度を適宜変化する事が望ましい。

繊維状集合体を得るために使用する装置は第2図と同様のもので差し支えなく、2種類の化学構造が異なる繊維状物質を得る場合においては、第2図で2個のノズル供給口 10、10'に2種類の化

学構造が異なるポリマー溶液を導入すればよい。

ここで繊維状集合体生成時の電圧、流量の条件は該2種類の溶液で異なってもよい。

3種類以上の化学構造が異なる繊維状物質を得る場合には、第2図においてノズルを三つ以上設ければよい。

以上の如く2種類以上の化学構造が異なる繊維状物質が混合され、かつ堆積された繊維状集合体は得られるが、これをさらに液晶表示素子に適用する場合について説明する。

2種類のポリマーのうち一つはある溶媒に可溶であり、もう一つのポリマーは該溶媒に不溶である。このような2種類のポリマーを使用して、それぞれ適宜の溶媒に溶解した2種類のポリマー溶液から第2図の装置を用いて混合繊維状集合体を形成させた後、一方のポリマーのみを溶解する溶媒を用いて洗浄することにより、一方のポリマーの繊維状物質を除去し、他方の繊維状物質だけを残す。溶媒洗浄に先立って繊維状集合体を硬化剤のガスまたは溶液で前処理することにより、残す

繊維状物質の硬化を完全にしておくことが望ましい。

溶媒に不溶になっている繊維状物質の形状を硬化によってくずれないように維持することは、繊維間距離を所望の程度に保ち、液晶を浸透させた後も、適当な大きさの液晶空間を保持するために重要である。

得られた繊維状集合体を第1図のような液晶表示素子に適用すると、適当な大きさの液晶表示空間が得られ、この繊維状集合体を用いた液晶表示素子では、ON状態では光透過度がかなり高く、また、ON時の光透過率と、OFF時の光透過率の比であるコントラストが高くかつ、駆動電圧も低くできる。

この2種のポリマーの組み合わせとしては、たとえばポリビニルブチラールと、ポリビニルアルコールが挙げられ、洗浄用溶媒としては水が使用される。ポリビニルブチラールは水に不溶であるが、ポリビニルアルコールは可溶である。

／時であり、噴出口電圧は23kV、ノズル高さは20cmであった。かくして、2種類の直径の繊維状物質を混合、堆積させた繊維状集合体とポリエステルフィルムとの結合した構成体を得られた。ついでポリビニルブチラールの架橋処理を完了させるため、この構成体を加熱炉に入れ、50℃で1週間放置した。架橋処理の結果、得られた繊維状集合体ポリエステルフィルム構成体の繊維状物質直径を走査電子顕微鏡で測定したところ平均0.37μmと平均0.70μmの2種類であった。

#### (試験例1)

実施例1において得られた繊維状集合体ポリエステルフィルム構成体の繊維状集合体中に、Merck社製 ZLI 1289液晶を浸透させた。透明導電性膜を持ったもう一枚のポリエステルフィルムを、上記の液晶を充填した繊維状集合体をそれぞれのフィルムの透明導電膜で挟むようにセットし、液晶セルを得た。この液晶セルに電源回路を接続し、液晶表示素子を得た。第7図のような光学系を用いて

#### 【実施例】

##### (実施例1)

繊維形成用ポリマーとしてポリビニルブチラールBM5 (積水化学(株)製)を用い、これをシクロヘキサノンとアセトニトリル1:1の混合溶媒に溶解して、7%、9%溶液とした。0.25gのCoronate HL(日本ポリウレタン(株)製)を架橋剤として、50gの該ポリビニルブチラール溶液にそれぞれ加え、均一に溶解するまで撹拌した。ついで酸化インジウム・酸化スズ(95:5)(モル比)の透明導電膜をポリエステルフィルム上にスパッタリング法で500Åの厚さに形成させ、このものを切断して厚さ100μmの7cm×7cmのピースとした。ついで上記の2種類のポリビニルブチラール溶液それぞれを、第2図の静電紡糸装置を用いて上述の導電性ポリエステルフィルム上に2分間スプレーさせた。導電性ポリエステルフィルムは小さいのでベルトコンベヤは停止させ、導電性ポリエステルフィルムの導電膜はアースに接続されている。該ポリマー溶液の流量は両紡糸液とも2cc

$$\text{コントラスト} = \frac{\text{ON時の光透過率}}{\text{OFF時の光透過率}}$$

$$\text{ON時の光透過率} = \frac{\text{ON時の光透過量}}{\text{サンプルがない時の光透過量}}$$

の二つの項目で評価した。

第7図の装置は

光源	HeNeレーザー	6328 Å
出力		5 mW
ビーム径		1 mm

受光素子 フォトダイオード

浜松フotonクス製 S1226

を用いており、受光素子からの出力は、アンプを通した後その光量に比例する出力電圧を読むことで透過光量を得る。

液晶表示素子のON状態は20V又は30Vの50Hz、正弦波で駆動した。各実施例の測定結果は、表1のとおりである。本実施例では、表1より明らかとなり、30Vで駆動し、コントラストが60:1となり、ON時の光透過率が82%のものが得られた。



## (比較例 1)

繊維状物質としては実施例 1 と同じ繊維形成用ポリマー、ポリビニルブチラール BM5 を実施例 1 と同じ溶媒に溶解し、その 7% 溶液を得た。この溶液を用いて実施例 1 と同じ装置でノズル 1 個を用いて、実施例 1 と同様の条件でスプレーし、平均直径  $0.37\mu\text{m}$  の繊維状物質から成る繊維状集合体とポリエステルフィルムとの構成体を得た。

## (比較試験例 1)

比較例 1 において得られた該構成体を用いて試験例 1 と同様にして液晶表示素子を作製し、同様に評価した。測定結果は、表 1 に示す通りであり、ON 時の光透過率は 80% に達しなかった。

## (比較例 2)

実施例 1 と同じポリマー、同じ溶媒を用いて 9% 溶液を得た。この溶液を用いて、実施例 1 と同じ装置でノズル 1 個を用いて、実施例 1 と同様の条件でスプレーし、平均直径  $0.7\mu\text{m}$  の繊維状物質から成る繊維状集合体/ポリエステルフィルム構成体を得た。

導電性ポリエステルフィルム上に 2 種類の直径の繊維状物質が混合して堆積した繊維状集合体/ポリエステルフィルム構成体を得られた。実施例 1 と同様にして繊維状物質を硬化させた後、上記フィルムの繊維状物質の直径を走査電子顕微鏡で測定したところ平均直径  $0.25\mu\text{m}$  と  $0.61\mu\text{m}$  の 2 種類であった。

## (試験例 2)

実施例 2 で得られた繊維状集合体/ポリエステルフィルム構成体の繊維状集合体中に試験例 1 と同じく、ZLI 1289 液晶を浸透させ、試験例 1 と同様にして液晶表示素子を作製した。

この試験例では、コントラスト 55:1、光透過率 80% を達成していた。

## (実施例 3)

繊維形成ポリマーとしてポリビニルブチラール BM5 (積水化学(株)製)を用い、これをノルマルプロピルアルコールとアセトニトリル 1:1 の混合溶媒に溶解して、6% 溶液とした。0.25 グラムの Coronate HL (日本ポリウレタン(株)製)を架橋

## (比較試験例 2)

比較例 2 において得られた構成体を用い試験例 1 と同様にして液晶表示素子を作製し、同様に評価した。測定結果は表 1 に示される通りであり、コントラストが著しく低下していた。

## (実施例 2)

ポリマーとしてポリビニルアルコール (PVA, BDH Co. Ltd. 製、分子量 125000) を用い、これをイソプロピルアルコールと水よりなる混合溶媒 (比率は 1:1) に溶解して 3.5% 液と 7.0% 液とを得た。

実施例 1 と同様にして導電性ポリエステルフィルムを調製した後、第 2 図の静電紡糸装置を用い、電極板 38 をはずし、うずまき状補助電極を設け、該補助電極には 10kV を印加した。該 2 種の PVA 溶液を流量 2.0cc/時、ノズル電圧 2.8kV、ノズル高さ 20cm で 2.5 分間スプレーした。導電性ポリエステルフィルムは小さくてベルトコンベアを使用できないので停止した。導電性ポリエステルフィルムの導電部はアースと接続されていた。

剤として、50g の該ポリビニルブチラール溶液に加え均一に溶解するまで振盪した。又、ポリビニルアルコールクラレ 224 (クラレ(株)製)を水に溶解し、7% 溶液を得た。ついで酸化インジウム・酸化スズ (95:5) (モル比) の透明導電層を、ポリエステルフィルム上にスパッタリング法で 500Å の厚さに形成させ、このものを切断して厚さ  $100\mu\text{m}$  の  $7\text{cm} \times 7\text{cm}$  のピースとした。ついで上記ポリビニルブチラール溶液とポリビニルアルコール溶液を、第 2 図の静電紡糸装置を用いて上述の導電性ポリエステルフィルム上に 2 分間スプレーした。電極板 38 をはずし、うずまき状補助電極を設け、10kV を該補助電極に印加した。

導電性ポリエステルフィルムは小さいのでベルトコンベアは停止し、導電性ポリエステルフィルム導電部はアースと接続されていた。両紡糸液とも 2cc/時の流量で、噴出口電圧 23kV、ノズル高さ 20cm であった。かくして 2 種類の異なるポリマーからなる繊維状集合体/ポリエステルフィルム構成体を得られた。

つぎに該繊維状集合体を硬化処理するため、紫外線硬化性モノマー(UVモノマー)をスプレーした。UVモノマーは KYOEI社のライトエステルMPを用いた。これを第2図の紡糸装置の一つのノズルより流量50 $\mu$ l/時、噴出口電圧30kV、ノズル高さ20cmで行った。スプレー時は約40秒間、透明導電性フィルム7cm $\times$ 7cmピース表面全体に均一にスプレーした。5分間、サンプルを高圧水銀灯により紫外線照射した。これで繊維状集合体が固定化された。

該繊維状集合体/ポリエステルフィルム構成体を水洗いして、ポリビニルアルコールを除去した後、ポリビニルブチラルの架橋処理を完結させるため、加熱炉に入れ、50℃で1週間放置した。架橋処理の結果得られた繊維状集合体/フィルム構成体の繊維状物質の直径を走査電子顕微鏡で測定したところ、平均直径は0.28 $\mu$ mであった。

該ポリビニルアルコール溶液を単独でスプレーして、その繊維状集合体の繊維状物質直径を測定したところ0.51 $\mu$ mであった。

からなることを特徴とする繊維状集合体、もしくは、該繊維状集合体において2種類以上の化学構造が異なることを特徴とする繊維状集合体は、液晶表示素子その中でもON時の光透過率を高く保ちつつ、表示コントラストも高く、透明性の变化する窓、扉への応用利用に有効である。実際実施例ではコントラストで50:1以上光透過率で80%以上を達成している。

また、該繊維状集合体は、このような液晶分野だけでなく、繊維フィルター、多孔性シート製品、導管補綴材として用いることができるため、フィブリル製品、固定化繊維状担体への応用においても新規の有効な役割を果たすことができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の繊維状集合体を用いた液晶表示素子の概略を示す断面図。

第2図は、本発明の繊維状集合体を製造するための静電紡糸装置の概略図。

第3図ないし第5図は、静電紡糸装置の各種ノズルを示す断面図。

#### (試験例3)

Merck社製ZLI1289液晶を実施例3で得た繊維状集合体に浸透させ、試験例1と同様にして液晶表示素子を作製し、評価した。表1に示す如くコントラスト54:1、ON時の光透過率86%が得られた。

表 1

項 目 例	コントラスト		ON時の光透過率(%)	
	20V	30V	20V	30V
試験例 1	30:1	60:1	74	82
比較試験例1	54:1	78:1	69	74
比較試験例2	6:1	7:1	71	84
試験例 2	37:1	65:1	73	80
試験例 3	27:1	54:1	77	86

#### (発明の効果)

以上の如く、有機重合体物質よりなる2種類以上の微細繊維状物質が混合かつ堆積されていることを特徴とする繊維状集合体、とりわけ該繊維状集合体において0.5 $\mu$ m以上の直径を持つ微細繊維状物質と0.5 $\mu$ m以下の直径を持つ微細繊維状物質

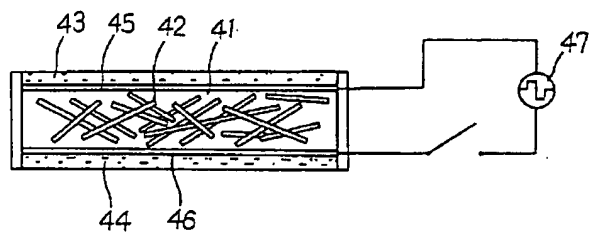
第6図はマルチノズルの斜視図。

第7図は、液晶表示素子の光透過率を測定する装置の概念図である。

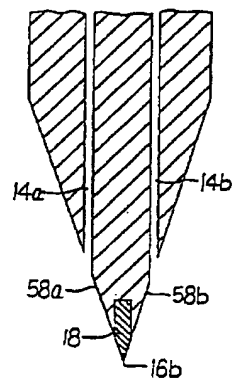
2、2'…ノズル、4…ベルトコンベヤ、

6…ベルト、8…ローラー、10、10'…紡糸液供給路、12…噴出口への接続部、14、14a、14b…紡糸液通路、18…高電圧端部の導電部材、24…高電圧発生器、26…アース線、28…アースされた金属板、38…電極板、41…液晶物質、42…繊維状集合体、43、44…基板、45、46…電極、47…駆動電源、58a、58bノズル斜面。

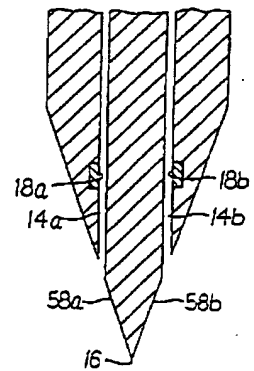
第1図



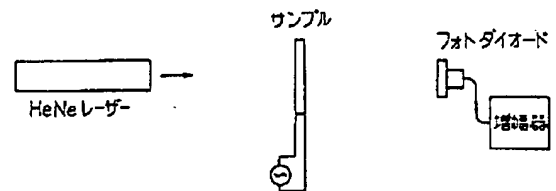
第4図



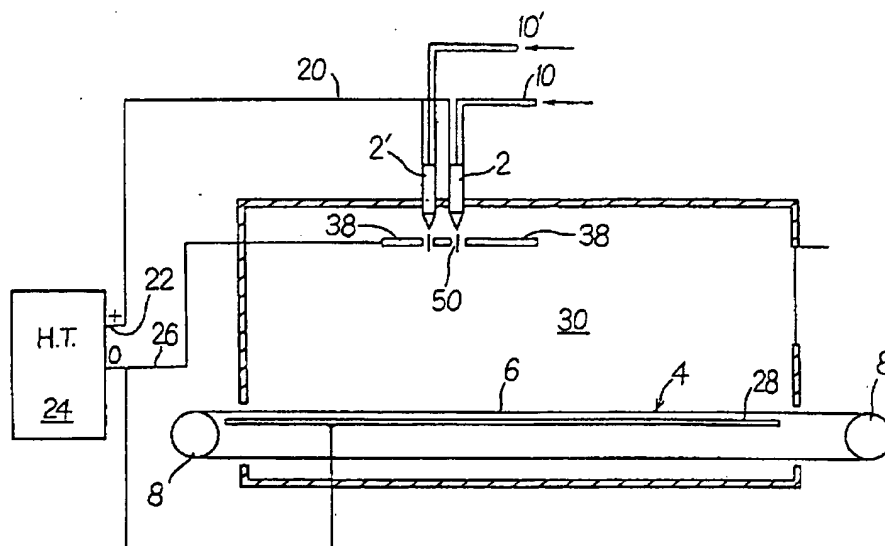
第5図



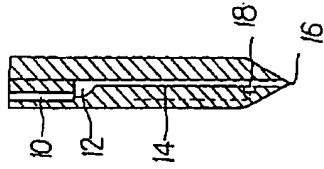
第7図



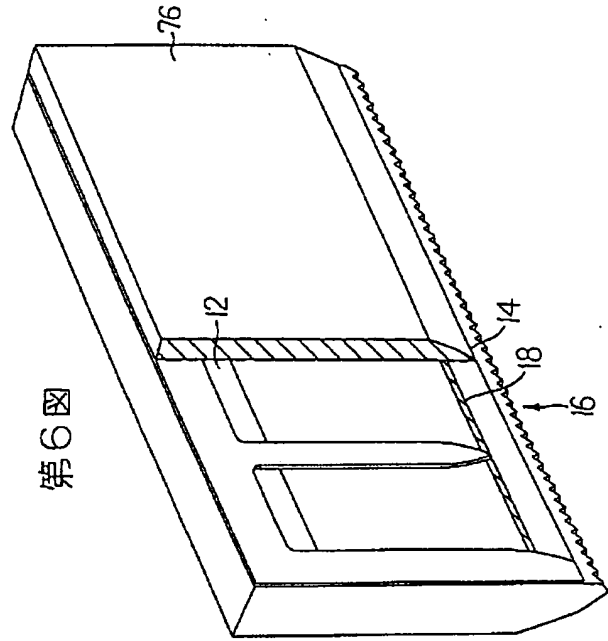
第2図



第3図



第6図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**